

10/5355-1
18 MAY 2005

Rec'd PCT/PTO

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004年6月3日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/045765 A1

(51) 国際特許分類⁷: B01J 29/40, 29/80, B01D 53/94

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014649

(22) 国際出願日: 2003年11月18日 (18.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-333628
2002年11月18日 (18.11.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社アイシーティー (ICT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0043 大阪府大阪市中央区高麗橋四丁目1番1号 Osaka (JP). インターナショナル キャタリスト テクノロジー インコーポレイテッド (INTERNATIONAL CATALYST TECHNOLOGY, INC.) [US/US]; 48326 ミシガン州 オーバーンヒルズ コマーシャル ドライブ 2347 MI (US).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 松元 武史 (MATSUMOTO, Takeshi) [JP/JP]; 〒321-0973 栃木県宇都宮

市 岩曾町 1362-1-C201 Tochigi (JP). 小林 孝夫 (KOBAYASHI, Takao) [JP/JP]; 〒230-0073 神奈川県横浜市鶴見区獅子ヶ谷 1-22-20 Kanagawa (JP). 中根 卓司 (NAKANE, Takuji) [JP/JP]; 〒671-1242 兵庫県姫路市網干区浜田 931-11-F-201 Hyogo (JP). 宇野 高弘 (UNO, Takahiro) [JP/JP]; 〒671-1242 兵庫県姫路市網干区浜田 931-11-A304 Hyogo (JP). 堀内 真 (HORIUCHI, Makoto) [JP/JP]; 〒671-2221 兵庫県姫路市青山北 2-17-2 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 八田 幹雄, 外 (HATTA, Mikio et al.); 〒102-0084 東京都千代田区二番町 11 番地 9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CA, CN, JP, KR, US, ZA.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法

(57) Abstract: An exhaust gas purifying catalyst contains a copper oxide, a ZMS-5 and/or a zeolite β , and an oxide of magnesium and/or calcium is further added thereto. A method for purifying an exhaust gas using such a catalyst is also disclosed. By using the catalyst, NO_x in an exhaust gas containing much oxygen such as exhaust gas of diesel engines can be efficiently removed and oxidation of SO_2 under high-temperature conditions can be suppressed.

(57) 要約:

本発明は、酸化銅とZSM-5及び/又はゼオライト β を含み、さらにマグネシウム及び/又はカルシウムの酸化物が添加されている排ガス浄化用触媒、及びかかる触媒を用いた排ガスの浄化方法である。

本発明の触媒を利用することにより、ディーゼルエンジンの排ガスのような、酸素を多く含む排ガス中の NO_x を効率よく除去でき、かつ高温条件下における SO_2 の酸化を抑制し得る。

WO 2004/045765 A1

明細書

排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法

5 技術分野

本発明は、排ガス浄化用触媒及びその触媒を用いる浄化方法に関する。さらに詳細には、本発明はディーゼルエンジンから排出されるNO_x（窒素酸化物）を低減し、かつ、二酸化硫黄（SO₂）の酸化を抑制する排ガス浄化用触媒およびその浄化方法に関する。

10

背景技術

内燃機関からの排気ガスを浄化する触媒としては、一般的に、活性アルミナにPt, Pd, Rhなどの貴金属成分を担持したものが使用されている。この触媒は、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）およびNO_xを同時に除去できることから、三元触媒と称されている。

しかしながら、この触媒は理論空燃費（A/F）近傍の条件下で有効に働き、ディーゼルエンジンの排気ガスのような酸素過剰、例えばリーン条件ではNO_xの除去が不十分であるという問題点がある。

また、ディーゼルエンジンの排気ガスは、カーボン、可燃性有機物質（SOF：Soluble Organic Fraction）、硫酸塩などからなる微粒子物質が人体に危害を加えるとして、法規制の対象となっている。したがって、排ガス浄化触媒が、ディーゼルエンジンの排ガス処理に用いられる場合には、微粒子物質を低減することが必要である。

リーン条件下でNO_xを除去する触媒としては、銅をイオン交換した銅ゼオライト触媒（Cu-ZSM5）が知られている（特開昭60-1

25250号公報)が、この技術では、特にディーゼルエンジンからの排ガス処理に用いた場合、450℃以上の高温条件下においては、SO₂を酸化し、硫酸塩類(サルフェート)を生成するために微粒子物質を低減できないという問題点がある。

5

発明の開示

本発明は、従来の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、ディーゼルエンジンの排ガスのような、酸素を多く含む排ガス中のNO_xを効率的に除去でき、かつ高温条件下におけるSO₂の酸化を抑制することができる排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法を提供することにある。

本願発明者等は、上記目的を達成すべく、排ガス浄化用触媒について鋭意検討した結果、酸化銅とZSM-5及び/又はゼオライト β を含み、さらにマグネシウム及び/又はカルシウムの酸化物を含む排ガス浄化用触媒が、優れた性能を備えていることを見出し、本発明を完成するに至った。さらに、上記触媒に、HCとNO_xの体積比(HC C₁換算/NO_x)が1~20である排ガスを接触させることにより、NO_xを効率的に除去できるとともに、SO₂の酸化を抑制できることを見出した。

すなわち、本発明は、銅(触媒としては主に酸化物として存在する)と、ZSM-5及び/又は β 型ゼオライトと、マグネシウム及び/又はカルシウムの酸化物を含む排ガス浄化用触媒、に関する。

また、本発明は、上記触媒に、HC/NO_xの体積比が1~20である排ガスを接触させることを特徴とする排ガス浄化方法、に関する。

25 発明を実施するための最良の形態

本発明の触媒は、酸化銅とZSM-5および/またはゼオライト β を

含み、さらにマグネシウム及び／又はカルシウムの酸化物を含んでいる。ZSM-5および／またはゼオライト β としては、ZSM-5ゼオライト単独、ゼオライト β 単独、ZSM-5ゼオライトとゼオライト β の混合物の形態が挙げられる。ZSM-5ゼオライトとゼオライト β との混合比率は特に限定されるものではないが、通常、1：1～10：1の範囲が好ましい。

ZSM-5ゼオライトのシリカ／アルミナ比（モル）は、10～200の範囲が好ましく、さらには20～90の範囲が好ましい。

ゼオライト β のシリカ／アルミナ比（モル）は、10～200の範囲が好ましく、さらに好ましくは20～90の範囲である。

本発明の触媒には、マグネシウム及び／又はカルシウムの酸化物が含まれている。なかでも、酸化マグネシウムが好ましい。酸化マグネシウムを含む場合には、含硫黄燃料を用いるディーゼルエンジンからの排ガス処理において、NO_xの浄化性能を低下させることなく、SO₂の酸化を抑制できるからである。SO₂の酸化によって多量のサルフェートが生成し、微粒子物質の排出量が増大するが、SO₂の酸化を抑制することにより、微粒子物質の排出量を低減することができる。

上記マグネシウム及び／又はカルシウムの酸化物の添加量は、酸化銅1質量部に対し、0.1～1質量部の範囲であることが好ましい。0.1質量部未満であると、SO₂の酸化を抑制することができない。一方、1質量部を超える場合には、NO_x浄化性能を低下させてしまう。

本発明の触媒において、酸化銅は耐火性三次元構造体1リットル当たり、3～14gの範囲が好ましい。さらに、好ましくは3～10gの範囲が望ましい。銅の担持量が3g未満であると活性種の量が十分ではなくてNO_x浄化性能が低下し、逆に、14gを超える場合には、SO₂の転化率が急減に上昇し、サルフェートが生成してしまうという問題が

生じるため、好ましくない。さらに、ZSM5及び／又はゼオライト β の担持量としては、50～300gの範囲が好ましい。

本発明の触媒は、耐火性三次元構造体に担持されていることが好ましい。耐火性三次元構造体としては、通常、セラミックハニカム担体と称されるものが使用でき、特に、コーチェライト、ムライト、 α -アルミニウム、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、アルミノシリケート、マグネシウムシリケートなどを材料とするハニカム担体が好ましく、なかでもコーチェライト質のものが好ましい。そのほか、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al合金などの酸化抵抗性の耐熱性金属を用いて一体構造体としたものも使用できる。

つぎに、この触媒の製造方法について説明する。

本発明の触媒には、酸化銅とZSM-5および／またはゼオライト β が含まれる。酸化銅はZSM-5および／またはゼオライト β に担持させることが好ましい。担持方法は浸漬法、含浸法等の公知方法を採用できる。含浸法を例にとって説明する。銅としては、可溶性の塩、例えば、酢酸銅、硝酸銅、硫酸銅などを用いる。ゼオライトとしては、粉末状ゼオライトが好ましい。粉末状でない場合には、使用前に粉碎し、平均粒子径（二次粒子径）が150μm以下、好ましくは0.01～10μmの範囲とすることが望ましい。さらに、ZSM5型ゼオライトについては、電子顕微鏡で測定した平均結晶子径（一次粒子径）が、0.5μm以下（零を除く）であることが好ましい。さらに、好ましくは0.1μm以下（零を除く）であることがNO_x浄化率の初期活性の向上の観点から望ましい。

具体的には、例えば硝酸銅を予め溶解した水溶液にZSM-5および β 型の混合ゼオライトの粉末を投入して、充分に混合する。また、硝酸銅は、ZSM-5または β 型のいずれか一方、あるいはZSM-5の一

部または β 型の一部のみと混合してもよい。混合の際に用いる水溶液の量は使用するゼオライト粉末の吸水量を基準とし、さらに混合器などの大きさを考慮してゼオライト粉末が満遍なく浸る余分の水を加えた量とする。混合後、乾燥し、例えば、100～150°Cで10～20時間、
5 さらに空気中で焼成する、例えば、400～800°Cで1～3時間。得られた銅担持ゼオライトは、そのまま或いは必要により粉碎して次の工程で用いる。

銅担持ゼオライト粉末、前記マグネシウム及び／又はカルシウムの酸化物の前駆体はシリカなどのバインダーとともに、ポールミルなどの湿式粉碎装置を用いて粉碎し、スラリー化して耐火性三次元構造体に担持する。マグネシウム源としては硝酸マグネシウム、酸化マグネシウム、酢酸マグネシウム；カルシウム源としては硝酸カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウムを例示することができる。担持後、乾燥し、例えば、100～150°Cで10分～1時間、さらに必要により空気中で焼成する、例えば、400～800°Cで1～3時間。上記前駆体は、上記の銅担持ゼオライトを得るために湿式粉碎の際に同時に粉碎して担持してもよいし、銅担持ゼオライト粉末を該構造体に担持したのち、水溶液などの液状として含浸してもよい。

このようにして得られた触媒は、特に含硫黄燃料を用いるディーゼルエンジンからのNO_xを含む排ガスの浄化に効果的である。含まれる硫黄の量は、通常、0.001～0.5質量%の範囲、好ましくは0.01～0.05質量%の範囲ものが望ましい。排ガス中にHCなどの還元剤が少ない場合にはNO_xが十分に還元されないので、HC源を添加する必要がある。ディーゼルエンジンの燃料である軽油を排ガス中に添加することが好ましい。軽油を触媒の上流側で排ガス中に添加する方法は、排ガス中に滴下する方法、排ガス中に噴霧する方法など公知の方法

を採用することができる。その際、NO_xを十分に還元するとともに、添加した軽油が未処理の有害成分として排出されないように、排ガス中のHCとNO_xの体積比(HCのC₁換算/NO_x)を、通常、1~20、好ましくは1~10の範囲とすることが望ましい。HC/NO_x比が1未満の場合には、NO_xの浄化率が不十分となり、一方、軽油の添加量が20を超える場合は、未燃のHCが有害成分として排出される恐れがあり、好ましくない。

また、上記触媒の上流側に、軽油の添加によってさらにSO₂転化率を抑制することができる。

10 実施例

以下、本発明の実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

(排ガス浄化性能の試験方法)

内燃機関として渦流室式ディーゼルエンジン(4気筒、3100cc)を用い、内燃機関の燃料として硫黄含有量が0.05質量%である軽油を用いる。

最初に、排ガス浄化用触媒を、上記ディーゼルエンジンに接続された排ガス管内に取り付け、エンジン回転数2200rpm前負荷、排ガス浄化用触媒の上流側端部の温度(以下、触媒入口温度と称する)500℃の条件下で、1時間、排ガスを流通させる。

触媒入口温度が500℃で十分安定した後、軽油が添加される前の排ガス中のNO_x、HC、一酸化炭素、SO₂の濃度を連続式ガス分析計で測定する。すなわち、NO_xは化学発光分析計(CLD)で、炭化水素は水素炎イオン化学分析計(FID)で、一酸化炭素は非分散形赤外線分析計(NDIR)で、SO₂は炎光光度分析計(FPD)でそれぞれ測定する。その結果、軽油が添加される前の排ガスの組成は、NO_x

320 ppm、HC 60 ppm、一酸化炭素 180 ppm、SO₂ 15 ppm であった。

上記条件において、NO_xの還元剤となる軽油を 2 mL/min の割合で排ガス触媒のより上流側の位置で排ガスに注入する。このようにして得られた各成分の、軽油が添加される前の含有量と各成分が触媒と接觸した後の含有量とを元にして、NO_x浄化率（転化率）および SO₂ 転化率を求める。その結果を表 2 に示す。

実施例 1

BET 比表面積が 450 m²/g、SiO₂/Al₂O₃ モル比が 8.0、平均結晶子径が 0.05 μm 未満の H 型 ZSM-5 250 g を、硝酸銅 (II)・三水和物 51.6 g を含有する水溶液に投入し、十分混合した後、120 °C で 13 時間乾燥し、さらに電気炉において 500 °C で 1 時間焼成した。これにより、酸化銅を分散担持した銅・ZSM-5 粉末を得た。

次に、得られた銅・ZSM 粉末 198 g を、硝酸マグネシウム・六水和物 37 g およびシリカゾル（日産化学製スノーテックス O : SiO₂ 20 wt %）240 g を含有する水溶液中に投入し、十分混合した後、ポールミルを用いて湿式粉碎を 14 時間行った。

得られたスラリーに、コーデュライト製オープンフロー タイプのハニカム担体を浸漬した。上記ハニカム担体は、直径 53 mm × 長さ 126 mm の円筒状であり、横断面 1 平方インチ当たり約 400 個のガス流通セルを有していた。

続いて、スラリーに浸漬したハニカム担体について余分なスラリーを排除した後、ブローによる横置き乾燥を行い、次いで 500 °C で 1 時間焼成した。これにより、排ガス浄化用触媒を得た。

得られた触媒には、担体 1 リットルに対し、酸化銅 (CuO) 7 g、

ZSM5 95 g、酸化マグネシウム 3 gが担持されていた。これらの担持量を表1に示す。この触媒について、上記方法でNO_x転化率およびSO₂転化率を評価し、その結果を表2に示す。

実施例2

5 硝酸マグネシウム・六水和物の37 gの代わりに12 gを用いた以外は、実施例1と同様に触媒を調製した。得られた触媒には、担体1リットルに対し、酸化銅(CuO) 7 g、ZSM5 95 g、酸化マグネシウム1 gが担持されていた。

実施例3

10 硝酸マグネシウム・六水和物の37 gの代わりに61 gを用いた以外は、実施例1と同様に触媒を調製した。得られた触媒には、担体1リットルに対し、酸化銅(CuO) 7 g、ZSM5 95 g、酸化マグネシウム5 gが担持されていた。

実施例4

15 硝酸マグネシウム・六水和物の37 gの代わりに硝酸カルシウム・四水和物24 gを用いた以外は、実施例1と同様に触媒を調製した。得られた触媒には、担体1リットルに対し、酸化銅(CuO) 7 g、ZSM5 95 g、酸化カルシウム3 gが担持されていた。

実施例5

20 ZSM5 250 gの代わりに、ZSM5(実施例1と同じ) 185 gとSiO₂/Al₂O₃モル比が25のNH₄型βゼオライト72 gを用いた以外は、実施例1と同様に触媒を調製した。得られた触媒には、担体1リットルに対し、酸化銅(CuO) 7 g、ZSM5 70 g、β型ゼオライト25 g、酸化マグネシウム3 gが担持されていた。

比較例1

25 SiO₂/Al₂O₃モル比が80のH型ZSM5を酢酸銅水溶液(ア

ンモニア添加により pH = 11 とする) に浸漬させた。十分に混合した後、120℃で一晩乾燥し、さらに500℃で1時間焼成し、銅/ZSM5 粉末を得た。

次に得られた粉末 150 g とシリカゾル (日産化学 (製) スノーテック
5 クス N SiO₂: 20 wt %) 184 g を含有する水溶液に投入し、十分混合した後、ボールミルを用いて、湿式粉碎を 14 時間行った。実施例 1 と同様にして得られた触媒には、担体 1 リットル当たり酸化銅 7 g、ZSM5 9.5 g 含有されていた。

実施例 2 ~ 5 および比較例 1 について、触媒の担持量を表 1 に示す。
10 また、それぞれについて、実施例 1 と同様にして、上記の試験方法で NO_x 転化率および SO₂ 転化率を評価した。それらの結果を表 2 に示す。

表 1

	CuO	ZSM5 (MFI型ゼオライト)	BEA (β 型ゼオライト)	Mg または Ca
		H型 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =80 平均結晶子 0.05 μ m 未満	NH ₄ 型 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =25	
実施例 1	7	95		Mg3 (酸化物として)
実施例 2	7	95		Mg1 (酸化物として)
実施例 3	7	95		Mg5 (酸化物として)
実施例 4	7	95		Ca3 (酸化物として)
実施例 5	7	70	25	Mg3 (酸化物として)
比較例 1	7	95		

表2 500℃でのNO_x転化率およびSO₂の転化率

	NO _x 転化率	SO ₂ の転化率
実施例1	18	22
実施例2	16	41
実施例3	16	15
実施例4	16	33
実施例5	17	24
比較例1	16	60

表2において、実施例1～5によれば、比較例1のCu-ZSM5触媒に比べ、NO_x浄化率を低下させることなく、SO₂転化率を抑制していることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の触媒は、排気ガス、特にディーゼルエンジンからの排ガスを浄化する触媒として活用できる。

請求の範囲

1. 酸化銅とZSM-5および／またはゼオライト β を含み、さらにマグネシウムおよび／またはカルシウムの酸化物を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。
5
2. 前記酸化銅と前記マグネシウムおよび／またはカルシウムの酸化物との質量比は、酸化銅1質量部に対し、前記マグネシウムおよび／またはカルシウムの酸化物が0.1～1質量部の範囲であることを特徴とする請求項1記載の触媒。
- 10 3. 耐火性三次元構造体1リットル当たり、前記酸化銅を3～14gおよび前記ZSM-5および／またはゼオライト β を50～300g担持してなることを特徴とする請求項1または2に記載の触媒。
4. 請求項1～3のいずれか1項に記載の排ガス浄化用触媒に対し、炭化水素と窒素酸化物との体積比が1～2.0である排ガスを接触させることを特徴とする排ガスの浄化方法。
15
5. 前記排ガスはディーゼルエンジンからのものであることを特徴とする請求項4記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/14649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' B01J29/40, 29/80, B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl' B01J21/00-38/74, B01D53/86, 53/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS, ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-289910 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 07 November, 1995 (07.11.95), Par. Nos. [0001], [0018], [0021] to [0027], [0030] to [0031], [0056] (Family: none)	1-5
X	JP 05-220403 A (Toyota Motor Corp.), 31 August, 1993 (31.08.93), Par. Nos. [0014] to [0016], [0018] to [0019], [0031] to [0034] (Family: none)	1-5
X	EP 0415410 A1 (TOSOH CORP., et al.), 06 March, 1991 (06.03.91), Claims 6 to 9; page 3, lines 36 to 39; page 15, line 42 to page 16, line 24 & US 5270024 A & JP 03-131345 A	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 03 February, 2004 (03.02.04)	Date of mailing of the international search report 17 February, 2004 (17.02.04)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP03/14649**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-215542 A (Tosoh Corp.), 27 August, 1996 (27.08.96), (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/14649

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' B01J 29/40, 29/80, B01D 53/94

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' B01J 21/00~38/74, B01D 53/86, 53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 07-289910 A (出光興産株式会社 外1名) 1995.11.07 [0001], [0018], [0021]-[0027], [0030]-[0031], [0056] (ファミリーなし)	1-5
X	JP 05-220403 A (トヨタ自動車株式会社) 1993.08.31 [0014]-[0016], [0018]-[0019], [0031]-[0034] (ファミリーなし)	1-5
X	EP 0415410 A1 (TOSOH CORPORATION 外2名) 1991.03.06 請求項6-9, 第3頁第36-39行, 第15頁第42行-第16頁第24行 & US 5270024 A & JP 03-131345 A	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.02.2004

国際調査報告の発送日

17.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

横山 敏志

34G	3343
印	

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/14649

C(続き) 関連すると認められる文献	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	A JP 08-215542 A (東ソー株式会社) 1996.08.27 (ファミリーなし)	1-5